

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-100572

(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/06

H05B 33/10

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 11-203632

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 16.07.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI HIDEKAZU

(30)Priority

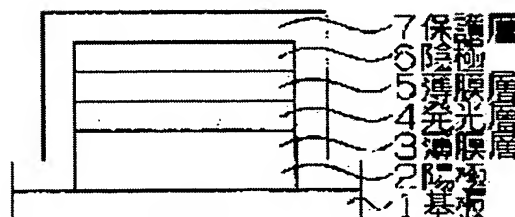
Priority number : 10210012 Priority date : 24.07.1998 Priority country : JP

(54) ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress luminescent color to become long wavelength and enhance luminescent efficiency by providing a thin film layer suppressing an unnecessary current that does not contribute to luminescence between a luminescent layer consisted of an organic polymer and at least either of a positive electrode or a negative electrode.

SOLUTION: This device is that a positive electrode 2 is formed and patterned on a substrate 1 of a transparent glass; a thin film layer 3, a luminescent layer 4, a thin film layer 5 and a negative electrode 6 are deposited successively; and a sealing compound and a protective substrate are used as a protective layer 7 for sealing. Preferably, an electroluminescent device is that an organic polymer emits light within the wavelength range of 400 to 600 nm, the thin film layer is provided between the negative electrode and the luminescent layer, the thin film layer consists of at least one kind of group of alkali metal fluoride or oxide, alkali earth fluoride or oxide, and fluoride or oxide of elements of group III of the periodic system, the thin film layer is provided between the positive electrode and the luminescent layer, and a buffer layer having a hole injection layer or conductivity and thickness of 100 nm or more is provided between the luminescent layer and the positive electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
- application converted registration]

[Date of final disposal for application]

- [Patent number] 3692844

[Date of registration] 01.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-100572
(P2000-100572A)

(43) 公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A C
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/12		33/12	C

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-203632

(22) 出願日 平成11年7月16日(1999.7.16)

(31) 優先権主張番号 特願平10-210012

(32) 優先日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 小林 英和

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

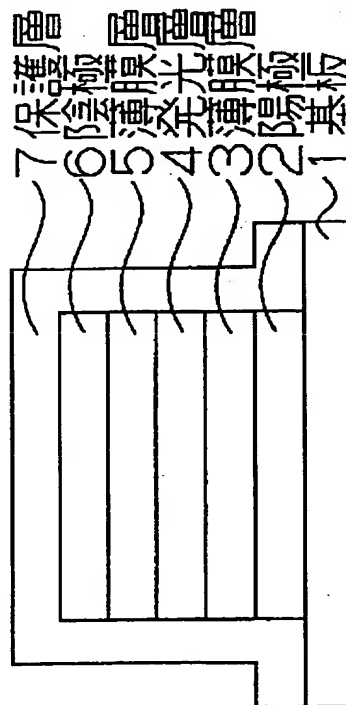
弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 従来の有機高分子材料を用いた電界発光素子では発光色の経時変化が大きく、発光効率が低く、また製膜欠陥があると電氣的短絡が生じた。

【解決手段】 陽極2及び陰極6間に少なくとも有機高分子から成る発光層4を挟持した構造の電界発光素子であって、発光層4と陰極6の間に、発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層5を有することを特徴とする電界発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 前記有機高分子は、波長400nm～600nmの範囲の発光をなすことを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項3】 前記薄膜層は、前記陰極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項4】 前記薄膜層が、アルカリ金属の弗化物または酸化物、アルカリ土類金属の弗化物または酸化物、及び周期律第3族元素の弗化物または酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の材料から構成されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電界発光素子。

【請求項5】 前記薄膜層は、前記陽極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項6】 前記発光層と前記陽極間に正孔注入層又は導電性を有するバッファ層が厚さ100nm以上で設けられていることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項7】 前記有機高分子がポリフルオレンまたはその誘導体であることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項8】 前記有機高分子がポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体であることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項9】 前記有機高分子の重合度は2以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項10】 前記発光層が複数の発光材料の層が積層されてなることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項11】 前記有機高分子からなる発光層が、印刷法によって形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の電界発光素子。

【請求項12】 前記印刷法が、インクジェット法であることを特徴とする請求項11記載の電界発光素子。

【請求項13】 陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は周期律第3族元素の弗化物から構成される層を設けたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項14】 前記弗化物が弗化リチウムであることを特徴とする請求項13記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報機器端末のディスプレイに用いる電界発光素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、CRTや液晶表示装置に置き換わる次世代発光ディスプレイの開発が盛んであり、PD、P、FED、有機ELなどの研究開発が盛んに行われている。有機ELにおいては青、緑、オレンジ発光する有機高分子材料については初期特性として実用化できる材料が開発されている（繊維学会シンポジウム予稿集1998年、3A11など）。青色発光の高分子材料としてはJapanese Journal of Applied Physics Vol. 30, No. 11B, November, 1991, pp. L1941-L1943に示されているように、ポリフルオレン誘導体が良く知られている。また緑色以長の波長の発光材料としては、アメリカ特許5247190で示されているように、ポリパラフェニレンビニレン誘導体が良く知られている。

【0003】一方、低分子系の発光材料を用いた電界発光素子においては、Appl. Phys. Lett., 70, 152 (1997)に、陰極界面層を設けることで電子注入効率を高めた事が報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、青色発光の有機高分子材料については、初期特性は満足できるものの、通電時間とともに発光色が長波長側に移動する問題を有していた。

【0005】また、有機高分子材料を発光材料として用いた電界発光素子については、有機高分子の精製の難しさによる不純物が混在し、この不純物を通じて発光に寄与しない電流が流れ、十分な効率が得られない問題を有していた。

【0006】更に、電界発光素子を製造する際、発光層形成方法として印刷法、特にインクジェット法を用いた場合、印刷欠陥が生じるが、その欠陥を通じて電気的な短絡が生じ、表示不能になる問題を有していた。

【0007】本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、有機高分子材料、特に好ましくは青色発光の有機高分子材料を発光材料として用いた電界発光素子において、発光色の通電による変化を抑え、信頼性を向上できる素子構成を提供し、また不要な電流を抑制することにより、十分な効率が得られる素子構成を提供し、緑色以長の波長の発光色を示す有機高分子材料を用いた電界発光素子においても、十分な効率が得られる素子構成を提供するところにある。更に、また印刷法、特に印刷欠陥のできやすいインクジェット法を用いて表示装置を製造した場合、印刷欠陥部での電気的な短絡を効果的に防ぐことも課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記の電界発光素子が提供される。

【0009】(1) 陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層を有することを特徴とする電界発光素子。

【0010】かかる電界発光素子によれば、通電時の発光色の経時変化を効果的に抑えることができ、信頼性を飛躍的に向上できる。また同時に、前記絶縁性薄膜層が有機高分子中に存在する不純物による電流を効果的に阻止するため、発光効率が向上する。

【0011】更に本発明では、好ましい態様として、下記の構成が提供される。

【0012】(2) 前記有機高分子は、波長400nm～600nmの範囲の発光をなすことを特徴とする上記(1)の電界発光素子。

【0013】かかる構成によれば、特に青色付近の発光において、上記の発光効率向上の効果が得られる。

【0014】(3) 前記薄膜層は、前記陰極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0015】かかる構成によれば、陰極と有機高分子からなる発光層の界面における接合による不要な電子トラップ準位の形成を回避することができる。

【0016】(4) 前記薄膜層が、アルカリ金属の弗化物または酸化物、アルカリ土類金属の弗化物または酸化物、及び周期律第3族元素の弗化物または酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の材料から構成されることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかの電界発光素子。

【0017】かかる構成では、薄膜層を容易に蒸着法で形成することができ、且つその材料特性から、特に発光色の経時変化が効果的に抑制され、不要電流が抑制されて、発光効率を向上させることができる。

【0018】(5) 前記薄膜層が、前記陽極と前記発光層間に設けられていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0019】かかる構成では、陽極と有機高分子材料からなる発光層の接合による正孔トラップ準位の形成を回避することができる。

【0020】(6) 前記発光層と前記陽極間に正孔注入層又は導電性を有するバッファ層が厚さ100nm以上で設けられていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0021】かかる構成では、通電による発光色の経時変化がより効果的に減少する。

【0022】(7) 前記有機高分子がポリフルオレンまたはその誘導体である事を特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0023】かかる構成によれば、特に青色発光において前記薄膜層の効果を最大限に発揮することができ、発光色の経時変化がより効果的に減少する。

【0024】(8) 前記有機高分子がポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体であることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0025】かかる構成によれば、緑色発光において素子の発光効率を飛躍的に向上することが出来る。

【0026】(9) 前記有機高分子の重合度は2以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0027】かかる構成では、発光層の製膜性が向上し、上記の薄膜層を設けることによる信頼性や特性の向上がより増大する。

【0028】(10) 前記発光層が複数の発光材料の層が積層されてなることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0029】かかる構成によれば、発光色の調整範囲が格段に広げられ、同時に発光効率向上および信頼性の向上を実現できる。

【0030】(11) 前記有機高分子からなる発光層が、印刷法によって形成されていることを特徴とする上記(1)又は(2)の電界発光素子。

【0031】かかる構成によれば、極めて簡便な製膜法である印刷法を用いて素子の作製がなされており、また薄膜層を設けたことで、印刷欠陥があっても電氣的な短絡が生じることが少なく、欠陥の極めて少ない表示装置を得ることができる。

【0032】(12) 前記印刷法が、インクジェット法であることを特徴とする(11)の電界発光素子。

【0033】かかる構成によれば、インクジェット法における印刷欠陥があっても電氣的な短絡を生じることが少なく、欠陥の極めて少ない表示装置を作成することができる。

【0034】更に、本発明によれば、特に好ましい態様として、陽極及び陰極間に少なくとも有機高分子から成る発光層を挟持した構造の電界発光素子であって、該発光層と該陽極及び該陰極の少なくとも一方との間に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は周期律第3族元素の弗化物から構成される層を設けたことを特徴とする電界発光素子が提供される。かかる素子において、特に好ましくは弗化物として弗化リチウムが用いられる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、具体的な実施例に沿って説明する。

【0036】(実施例1) 本実施例では、一方が透明な2枚の電極(陽極及び陰極)の間隙に有機高分子を挟持した構造の電界発光素子において、前記有機高分子として波長400nmから600nmの間に発光を持ち、かつ前記有機高分子と陰極の間に薄膜層を有する例を示し

た。

【0037】図1に本発明の電界発光素子の断面構造を示す。まず透明なガラス基板1に透明電極（陽極）としてITOを製膜してパターンニングした。次に薄膜層3となる正孔注入層（輸送層）として、バイエル社製のバイトロンを塗布して乾燥し、膜厚100nmとした。次に、発光層4として、ポリ（ジオクチル）フルオレンの1%キシレン溶液を塗布して膜厚50nmとした。次に、薄膜層5として、PMMAの酢酸エチル溶液を塗布乾燥して膜厚5nmとした。次に、陰極6としてカルシウムを100nmの膜厚に蒸着し、続いてアルミニウムを300nmの膜厚に蒸着した。その後、保護層7として、紫外線硬化材料（紫外線硬化型エポキシ樹脂）からなるシール剤と保護基板を用いて封止した。

【0038】こうして作成した発光素子（青色発光素子）の発光スペクトルを図2に示した。発光効率は0.1lm/Wであった。

【0039】本実施例では、発光層4としてポリフルオレン誘導体を用いたが、青色に発光する有機高分子材料であれば同様の効果が得られる。

【0040】尚、ITOを製膜パターンニング後、陰極分離用の隔壁を形成し、上層の形成を行うことにより、特に陰極材料の製膜後のパターンニングの必要が無くなる。また、このような隔壁を形成せず、陰極蒸着時にフィジカルマスクを用いてパターンニングして陰極パターンを形成することもできる。

【0041】ガラス基板（1）上に予めTFTなどのアクティブ素子を形成しておけば、大容量表示を容易に行うことができる。

【0042】本実施例では、薄膜層5としてPMMAを用いたが、絶縁性を有する有機高分子、例えばポリエチレンなどであれば同様に用いることができる。また絶縁性を有する無機材料、例えば二酸化珪素などでも同様に用いることができる。製膜法については塗布法に限らず、蒸着法なども同様に用いることができる。

【0043】本実施例では、透明電極としてITOを用いたが、出光株式会社から発売されているIDIXOやネサ膜など、透明な導電材料であれば同様に用いることができる。

【0044】本実施例では、ガラス基板を用いたが、透明な基板であればプラスチックなどでも同様に用いることができる。

【0045】本実施例では、薄膜層3となる正孔注入層（輸送層）としてバイトロンを用いたが、ポリアニリンやフタロシアニン化合物など、導電性を有する材料や、正孔注入性能を有する絶縁材料、例えばスターバースト分子などのフェニルアミン誘導体も同様に用いることができる。

【0046】本実施例では、陰極としてカルシウムを用いたが、リチウム、マグネシウム、アルミニウムおよび

これらの合金など、仕事関数の小さな物質であれば同様に用いることができる。また仕事関数が透明電極に比較して大きい材料であっても、駆動電圧を調整することにより使用可能である。

【0047】本実施例では、封止剤として紫外線硬化型材料（紫外線硬化型エポキシ樹脂）からなる封止材を用いたが、ガスバリア性、耐湿性の優れたものであれば熱硬化型樹脂からなる封止材でも同様に用いることができる。

【0048】（比較例1）実施例1において図1の構造の薄膜層5（発光層と陰極間の薄膜層）を設けずに電界発光素子を作製した。その発光スペクトルを図3に示した。発光効率は0.06lm/Wであった。

【0049】（実施例2）本実施例では、図1における薄膜層5（発光層と陰極間の薄膜層）がアルカリ金属の弗化物または酸化物、またはアルカリ土類金属の弗化物または酸化物、または周期律第3族元素の弗化物または酸化物である例を示した。

【0050】薄膜層5以外の形成方法は実施例1と同様である。薄膜層5として、弗化カルシウムを膜厚2nmに蒸着して用いた。こうして作成した発光素子（青色発光素子）の発光スペクトルを図4に示した。発光効率は0.17lm/Wであった。

【0051】ここでは薄膜層として弗化カルシウムを蒸着して用いたが、弗化リチウムも同様に用いる事が出来る。またリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の弗化物や酸化物、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、スカンジウムなどのアルカリ土類金属の弗化物や酸化物、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなど周期律第3族元素の弗化物や酸化物も同様に用いることができる。この他にも適度の絶縁性を持ち、製膜が容易な、発光に寄与しない不要電流を抑制し得るものであれば同様に用いることができる。

【0052】（実施例3）本実施例では、発光層としての有機高分子がポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体である例を示す。有機高分子層（発光層）以外の条件は実施例1の発光素子と同様である。

【0053】図1における発光層4（有機高分子からなる層）としてポリパラフェニレンビニレン前駆体を塗布して焼成し、膜厚100nmとした。

【0054】こうして作製した電界発光素子の発光効率は1.16lm/Wであった。

【0055】（比較例2）比較例1において、発光層（有機高分子からなる層）としてポリパラフェニレンビニレンを実施例3と同様に製膜して用いたところ、発光効率は0.4lm/Wであった。

【0056】（実施例4）本実施例では、図1に示す構造（実施例1）の発光素子において、発光層4と陽極2の間の薄膜層3として設けられている正孔注入層または導電性を有するバッファ層の厚みを変化させて製膜した

例を示す。

【0057】実施例1において、正孔注入層を25nmから220nmまで変化させて電界発光素子を作成し、これら電界発光素子の通電5分後の色度を測定して図5に示した。バッファ層が厚いほど（特に100nm以上）色度が青側に寄って得られることが明らかである。

【0058】（実施例5）本実施例では、図1に示す構造（実施例1）の発光素子において有機高分子の重合度を変化させた場合の例を示す。重合度を1、2、100と変化させた場合、重合度1の有機高分子を用いた場合では製膜性が極めて悪く、重合度が高いほど製膜性が良好で薄膜層を挿入する効果が増大した。重合度が2であっても薄膜層を設けることの効果は見られた。

【0059】（実施例6）本実施例では、発光層の形成にインクジェット法を用いた例を示す。

【0060】発光層の形成以外は実施例2によった。発光層の形成はインクジェット法によった。何らかの原因で発光層が十分に塗布できなかった画素では、ITO／正孔注入輸送層（ここではバイエル社製バイトロン）／薄膜層（ここではLiF2nm）／Ca／Alといった積層構造となる。この構造で電流密度を測定すると、1mA/cm²以下であり、発光層が製膜されている場合は、電流密度は数十mA/cm²であった。発光層が形成されていない場合電流が抑制されることがわかる。

【0061】尚、本実施例では、インクジェット法の場合について示したが、他の印刷法にも同様に適用できる。

【0062】（実施例7）本実施例では、発光層が2層から成る例を示す。図6に本実施例の電界発光素子の構造を示す。

【0063】まずガラス基板51上に陽極群52を形成し、引き続き隔壁53、正孔注入層（輸送層）54（ここではバイエル社製バイトロンで膜厚20nm）54を形成した。次に、赤発光させる画素には第一発光層（55）としてローダミン101を1%ドープしたポリパラフェニレンビニレン（RPPV）前駆体溶液をインクジェット法にて塗布し、150℃N₂中で4時間焼成し、膜厚40nmとした。次に緑発光させる画素には第二発光層（55'）としてポリパラフェニレンビニレン（PPV）前駆体溶液をインクジェット法にて塗布し、150℃N₂中で4時間焼成し、膜厚30nmとした。青発光させる画素にはインクジェット法では何も塗布しない。次に全色の画素に亘って第三発光層（56）として、ポリジオクチルフルオレンのキシレン溶液をスピコートし、膜厚45nmとした。次に基板表面全体に薄膜層57として弗化リチウムを2nmの膜厚に蒸着し、引き続きカルシウム100nmさらにアルミニウム200nmを陰極58として蒸着した。その上を保護基板と封止材で保護層59とした。さらに取り出し電極部から

コントローラ回路に接続し、表示を行なった。

【0064】こうして作成した電界発光素子の赤発光画素の効率 0.151lm/W 、緑発光画素の効率 0.121lm/W 、青発光画素の効率 0.181lm/W であった。

【0065】また予め基板上（51）の各画素ごとにTFT素子を作りこみ表示パネル（画素数 320×240 で2インチサイズ）を作製した。アクティブマトリクス駆動により動画表示させた場合の消費電力はおよそ1.6Wで、表示輝度 30Cd/m^2 であった。

【0066】本実施例において、各層の膜厚はここに示した値に限らない。また発光材料もここに示したのものに限らない。また上述したように用いる基板上にTFTアレイを形成しておけば動画表示が可能である。一方、陽極及び陰極をストライプ状電極群として形成しておき、互いに直交する構造とすれば、単純マトリクス駆動を行うことが可能である。

【0067】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、有機高分子からなる発光層と陰極の間に発光に寄与しない不要な電流を抑制する薄膜層を設けることにより発光色の長波長化を抑制することができ、また発光効率を飛躍的に向上することが可能となった。また印刷法などの発光層形成過程における発光層欠陥があっても効果的に電氣的短絡を回避でき、これにより均一な、発光効率の高い、色再現性の高い有機ELディスプレイを簡便に作成し提供することが可能となった。これにより有機ELディスプレイの情報表示装置への応用が加速されることになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1にかかる電界発光素子の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1にかかる電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

【図3】本発明の比較例1にかかる電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

【図4】本発明の実施例2にかかる電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。

【図5】本発明の実施例4にかかる電界発光素子の色度を示す図である。

【図6】本発明の実施例7にかかる電界発光素子の構造を示す断面図である。

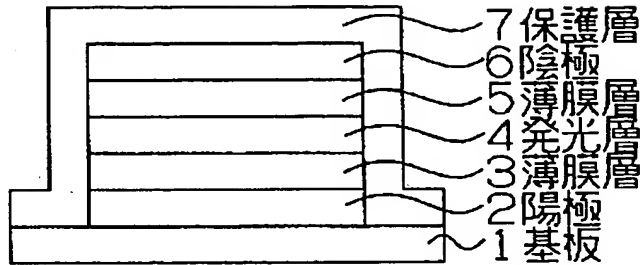
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…陽極
- 3…薄膜層
- 4…発光層
- 5…薄膜層
- 6…陰極
- 7…保護層

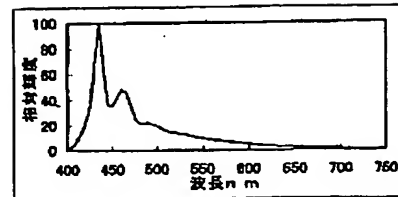
5 1…基板
5 2…陽極群
5 3…隔壁
5 4…正孔注入輸送層
5 5…第一発光層

5 5'…第二発光層
5 6…第三発光層
5 7…薄膜層
5 8…陰極
5 9…保護層

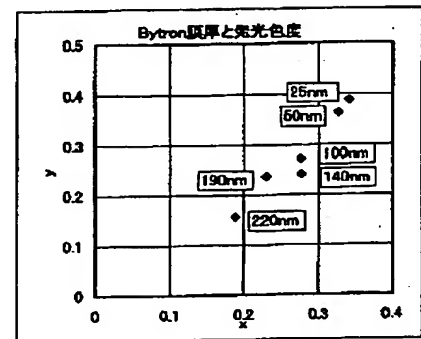
【図 1】



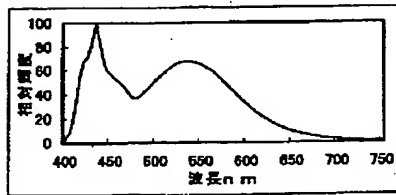
【図 2】



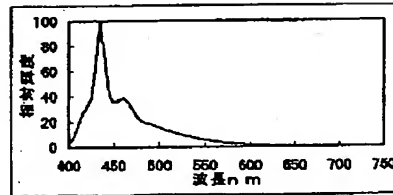
【図 5】



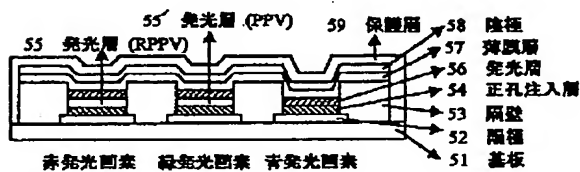
【図 3】



【図 4】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A